

JP55133477 Biblio

HEAT-EVOLVING COMPOSITION

Patent Number: JP55133477
Publication date: 1980-10-17
Inventor(s): YAMAJI TEIZO
Applicant(s): TEIJIN LTD
Requested Patent: ☐ JP55133477
Application Number: JP19790039324 19790403
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K5/00
EC Classification:
Equivalents:

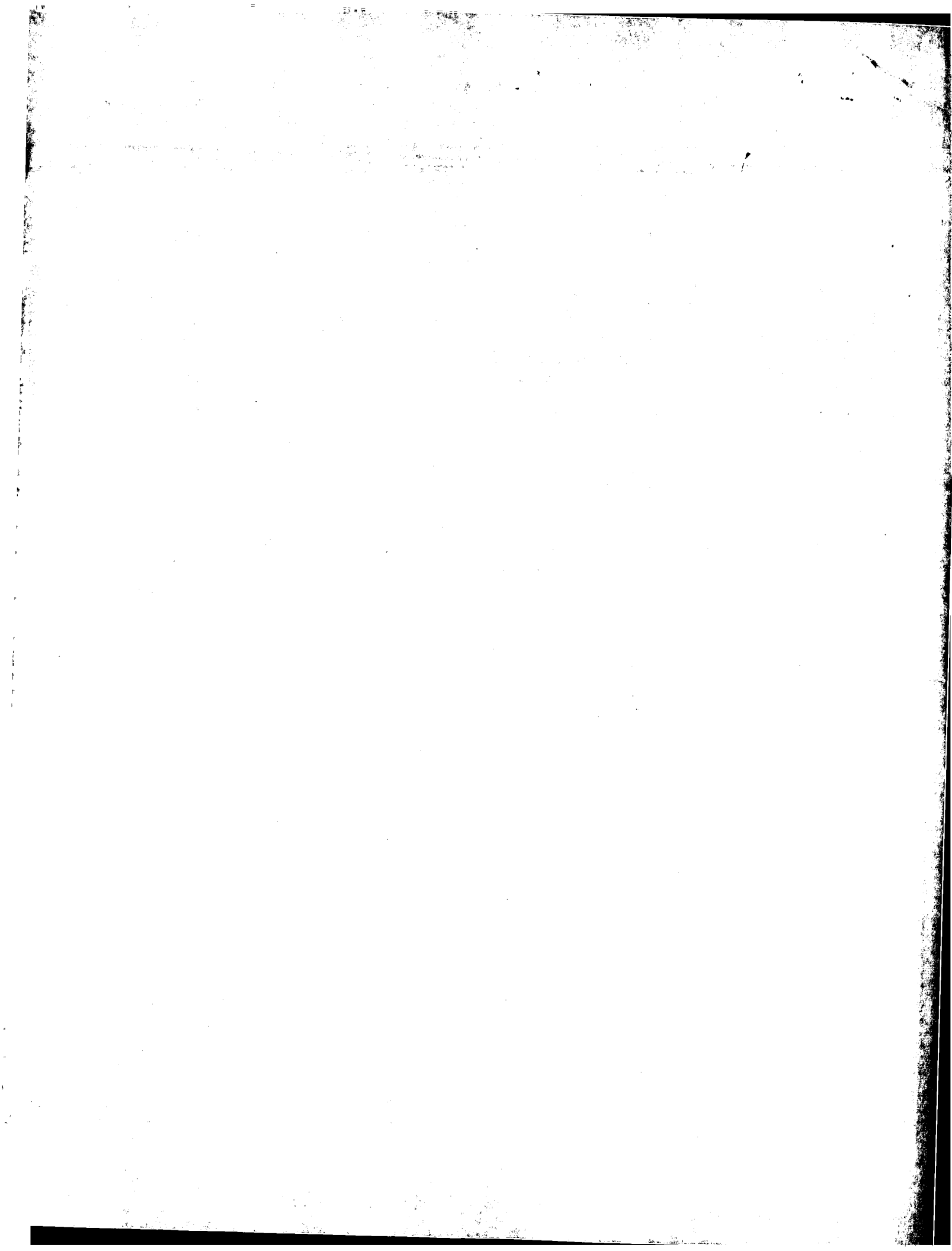
Abstract

PURPOSE:A heat-evolving composition that comprises calcium oxide and a specific hydrate salt, which are mixed when applied to cause smooth reactions without water, thus being useful as a chemical heater for hot compress and body warmer.

CONSTITUTION:(A) Calcium oxide with particle sizes of larger than 100 mesh, preferably 30-3 mesh, and (B) at least one hydrate salt with particle sizes of less than 10 mesh, preferably less than 30 mesh, selected from sodium sulfate 10 hydrate, sodium silicated and sodium carbonate 10 hydrate are separately put in vessels respectively and they are mixed when used to evolve heat. The molar ratio of component A and B is 1:10<-3>-50, preferably 2X10<-2>-25. Moreover, the addition of (C) a filler chemically inactive to components A and B such as silica or alumina in an appropriate amount helps the control of the reaction and heat retention.

USE:It is applicable to an instant insecticide preparation which utilizes the vaporization of pyrethroid compound in which high temperatures are instantly required.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—133477

⑤ Int. Cl.³
C 09 K 5/00

識別記号

庁内整理番号
7419—4H

④ 公開 昭和55年(1980)10月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 発熱組成体

山口県玖珂郡周東町差川1418—
2

② 特 願 昭54—39324

⑦ 出 願 人 帝人株式会社

② 出 願 昭54(1979)4月3日

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑦ 発 明 者 山路禎三

④ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

発熱組成体

2. 特許請求の範囲

(a) 酸化カルシウムおよび(b) 硫酸ナトリウム

10水塩、硫酸および炭酸ソーダ10水塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含水塩をそれぞれ別の収納器に収納し、(a)および(b)を混合することにより発熱するようにした発熱組成体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、発熱組成体に関するものである。更に詳しく説明すると酸化カルシウムを主たる発熱成分とする化学発熱組成体に関するものである。

従来、加熱手段として種々の燃料を燃焼させたり、電気を使用する方法が一般に使用されて来た。しかし燃料を使用する方法は火災の危険があること、電気を用いる方法は電気のない所では役立たないこと或いは蓄電池を用いる必要

があることなどの理由で、最近化学反応による発熱を利用する所謂ケミカルヒーターが注目されている。

かかるケミカルヒーターとして、特開昭50—40477号公報記載の鉄粉、塩化金属および水を混合し、これと空気中の酸素とを反応せしめ、鉄の酸化反応熱を利用し、加熱する方法あるいは特開昭52—108382号公報に記載の硫化アルカリを炭化鉄触媒の存在下空気と反応せしめ、硫化アルカリの酸化反応熱を利用し加熱する方法等が知られている。

しかし、鉄粉を用いる方法は水を用いる不便のあること、鉄粉と水との混合は不均一であること、発熱温度が高々120℃程度であること、硫化ソーダを用いる方法は、高価な炭化鉄を触媒として用いることなどの欠点がある。さらにこれらの空気酸化を用いる手段のケミカルヒーターを製造する際、空気雰囲気を作らねばならず、製造装置に要する費用が大きいこと、工程が複雑になること、更には外包装を酸素、非透



適性のフィルムを用いねばならないこと又取扱いに注意しなければならないことなどの欠点を有している。

そこで本発明者は、かかる欠点のないケミカルヒーターについて研究を進めた結果本発明に到達した。

すなわち、本発明は

(a) 酸化カルシウムおよび(b)硫酸ナトリウム 10 水塩、硫酸および炭酸ソーダ 10 水塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含水塩をそれぞれ別の収納器に収納し、(a)および(b)を混合することにより発熱するようにした発熱組成体である。

本発明の発熱体は、水を用いる必要はない。すなわち、酸化カルシウムが、(b)成分と反応するため、例えば振りまぜるだけで固体と固体との混合を簡単にできると共に、鉄粉と水との反応の際の不均一の混合をさけることが出来、反応をスムーズに行うことが、温度の上昇がスムーズに行うことが出来る。更に組成を変えるこ

- 3 -

ることにより脱水し、酸化カルシウムとする方法等が挙げられるが、これらのみに制限されるものではない。かかる酸化カルシウムの形状は特に限定されない。すなわち、塊状、粒状、粉末状、ペレット状などいずれでもよいが、一般には粉末が混合などの便利さから用いられる。

本発明において(b)成分として用いられる硫酸ソーダ 10 水塩は、通常結晶硝とされるもので、いかなる方法で製造されたものでもよいが、例えば、人絹結晶芒硝を溶解し、ソーダ灰を加えて遊離硫酸を中和したのち、加熱濃縮し放冷結晶させ、これを分離する等の方法のもの等を用いるが、これらに制限されるものではない。

更に(b)成分の炭酸ナトリウム・10 水塩または硫酸もいかなる製造方法によるものでもよく、特にその製造方法によつては制限されない。例えば炭酸ナトリウム・10 水塩は所謂ソルベ法で製造されたものを、水溶液から 32℃以下で結晶化させたもの等が、これらの製造方法のうちの 1 つである。一方硫酸は、オルト硫酸

- 5 -

特開昭55-133477(2)

とにより、あるいは反応に無関係の充填剤を用いることにより、到達反応温度、反応到達時間などを任意に制御することが出来、広い用途の発熱体として用いることが出来る。すなわち、例えば酸化カルシウムに対し、硫酸ナトリウム 10 水塩など(b)成分の量を一定範囲量以上用いると、到達反応温度は低下し、いわゆる温湿布、ケミカルカイロ等の低温用ケミカルヒーターとして用いることができ、一定範囲以下であると温度が低下すると共に短時間ヒータリング用に適し、一方適当な組成を選べば 250℃以上条件によつては 300℃以上の高温も可能であり、一時に非常な高温を必要とする。例えばある程のビレスロイドの蒸発による瞬間殺虫剤などにも利用できる。

本発明に用いられる(a)成分の酸化カルシウムは、酸化カルシウムであればいかなる方法により製造されたものでも用いることが出来る。その製造方法として例えば炭酸カルシウムを煅焼したもの、あるいは水酸化カルシウムを焼成す

- 4 -



($H_n + xSiO_{2n+1}$)、メタ硅酸 (H_nSiO_n)、メソ硅酸 ($H_{n-1}SiO_{n-1}$)、パラ硅酸 ($H_{n-4}SiO_{n-4}$) 等各種の硅酸を用いることができる。これらは例えばアルカリ硅酸塩あるいはハロゲン化硅素を中和あるいは加水分解して得られる硅酸ゲルを脱水して得たオルト硅酸 H_4SiO_4 、メタ硅酸 H_2SiO_3 、メタ二硅酸 $H_2Si_2O_5$ 、あるいはオルト硅酸エチルをアルコールと水で加水分解して脱水した、オルト硅酸 ($SiO_2 \cdot 2.5H_2O$, H_4SiO_4)、ピロ硅酸 ($SiO_2 \cdot 1.5H_2O$)、メタ二硅酸 ($SiO_2 \cdot 0.5H_2O$) 等である。

かかる(a)酸化カルシウムと反応せしめる(b)硫酸ナトリウム 10 水塩、硫酸または炭酸ナトリウム 10 水塩はいずれも通常、いかなる形状でも用いることは出来る。すなわち、塊状、粒状、粉末状、ペレット状等いずれでもよいが、一般には粉末が好んで用いられる。

これら(b)成分は一種であつても或いは二種以上の混合物であつてもよい。

前述した(a)成分および(b)成分は、粉末として

- 6 -

使用するのが好ましく、その粒度が10メツシユよりも小さいもの、好ましくは20メツシユよりも小さいもの、特に好ましくは30メツシユよりも小さいものが好適である。

本発明に用いられる(a)成分に対する(b)成分の量は、特に限定されるものではないが、あまり(a)成分に対し(b)成分が少いと発熱が困難となるか到達する温度が低くなり経済的でなくなり、一方あまりに多いと、同時に到達温度が低すぎることがあり、ある範囲の値であることが好ましい。例えば(a)成分1モルに対し、(b)成分は $10^{-3} \sim 50$ モルの範囲、好ましくは $10^{-3} \sim 30$ モルの範囲、特に好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 25$ モルの範囲がよい。

本発明の発熱組成体は、前記(a)成分と(b)成分を別個の収納器に収納し、使用時に両者を混合することにより、発熱するようにしたものである。従つて使用前には(a)成分と(b)成分が混合接触しないように収納されていればよく、その収納形態はどのような方法であつても差支えない。

- 7 -

酸化物あるいは有機物のいずれであつてもよい。特に水に不溶性または難溶性のものが好ましい。かような充填剤の例としては、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)またはシリカアルミナ($8SiO_2 \cdot Al_2O_3$)が挙げられ、これらは細々のものが使用できる。例えばアルカミナは α 、 β または γ -アルミナのいずれであつてもよく、またシリカ・アルミナはシリカとアルミナの割合が広い範囲、例えば重量で1:99~99:1のものであつてよい。

かかる合成によるシリカ・アルミナの他に天然に産するシリカ・アルミナ系鉱物も又用いられる。かかるものとしてシリカ系では、ケイ石、ケイ砂、粉末石英、珪藻土等がこれに含まれ、アルミナ系としては、ボーキไซด์、アルミナ鉱物例えばペーサイト($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ダイアスポア($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)、バイヤライト、バン土負岩、粘土等がこれらに属する。

更にシリカ・アルミナ系としては、長石、粘

例えば(a)成分と(b)成分を仕切られた二つの収納部分のそれぞれに収納してもよく、使用時にその仕切部分を取り去るようにするかまたは(a)成分と(b)成分をそれぞれ別個の製体に収納し、使用時に両者を密封して混合するようにしたものであつてもよい。

本発明の発熱組成体は、前記(a)成分および(b)成分の他に(c)成分として充填を使用してもよい。このような(c)充填剤は、発熱反応には直接関与しないものであり、物理的作用により反応のコントロール、保温、反応または熱の分散を補助するか混合を良好にするために使用することができる。

かかる(c)成分は、(a)成分、(b)成分とは別個に収納されて組成体を形成してもよくまた(a)成分と混合するか、(b)成分と混合するかまたは(a)成分と(b)成分との両者に混合しておくことができる。

かような(c)充填剤としてはそれ自体(a)成分または(b)成分に対して化学的に不活性であれば無

- 8 -

土鉱物、例えばカオリン、蛭目粘土、木節粘土、ベントナイト(主成分 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$)、酸性白土、ロウ石(主成分パイロフィライト: $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、セリサイト、葉蠟石、雲母(例えば白ウンモ)、ナクライト、デツカイト、アルミナケイ酸塩の如き各種ゼオライト、モンモリロン石、およびモレキコラーシーブ-3A、5A、13X等の各種モレキユラーシーブスがこれらに属する。しかし、シリカおよび/又はアルミナは、上記のものだけに限定されるものではない。

更に(c)成分としてシリカ・マグネシアも用いることが出来る。

かかる(c)成分のシリカ・マグネシアとしてはシリカおよびマグネシアを主成分とする鉱石および合成シリカ・マグネシアがこれに相当する。例えばこの様な例として、鉱石では主成分が含水ケイ酸マグネシウムであるタルク、あるいはカンラン石(ホルステライト)、インドマイカ石綿、ジャモン岩の如きものが挙げられる。

- 10 -



特開昭55-133477(4)

さらにメタケイ酸マグネシウム塩等も含まれる。

更に合成シリカ-マグネシアとしてはシリカとマグネシアが含まれていればシリカとマグネシアの割合は広い範囲例えば重量で1:99~99:1のものであつてもよい。

以上のシリカ-マグネシアの系において、例えばシリカが全くなくなつたマグネシアも用いることも出来る。

(c)成分として上記の如きシリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア系のものの他に活性炭、例えば硫酸カルシウムの如きアルカリ土類金属の硫酸塩、ケイ酸カルシウム、天然黒鉛、シリカ-ジルタニア、水酸化アルミニウム、酸化鉄などの如き鉱物粉としての無機粉末およびセルロース、ステアロール粉末、ポリアラミド粉末、あるいはテレフタル酸の如き有機モノマーおよびポリマー粉末などが、これら(d)成分として挙げられる。しかし(c)成分としては上記のもののみに限定されるものではない。かかる(c)成分の充填剤の量としては(a)成分の酸化カルシウム1重

-11-

量部当り、0.01重量部以上、好ましくは0.05重量部、特に0.1重量部以上が望ましい。一方上限は酸化カルシウム1重量部当り、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、特に20重量部以下が有利である。

更に本発明における(b)成分である硫酸ナトリウム10水塩、珪酸、炭酸ナトリウム10水塩あるいは(c)成分である充填剤は流動しない程度に自由水を含んでいてもよい。

本発明の発熱組成物は(a)酸化カルシウムと(b)成分あるいは(a)、(b)、(c)成分等の混合により、発熱することを利用し、発熱を利用する各種の用途に利用できる。すなわち、例えば冷凍食品の解凍および加熱、殺虫剤等の農薬のコントロールリリース、身体の加熱用としてのケミカルカイロ等として利用することが出来る。

以下実施例を挙げて本発明を詳述する。

実施例

下記表に示した量の(a)酸化カルシウム、(b)成分

-12-

および(c)成分の粉末をよく混合し、温度を測定した。その結果を下記表に示した。

実施例 番号	酸 化 カルシウム (a)成分(g)	(b)成分 (g)	(c)成分 (g)	結 果	
1	28	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (16)	—	5分後210℃	1時間後88℃
2	10	" (40)	—	" 40℃	" 74℃
3	10	" (40)	—	" 51℃	" 34℃
4	40	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	—	" 220℃	" 70℃
5	46.7	" (33)	—	" 64℃	" 39℃
6	33	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (17)	—	20分後230℃	" 115℃
7	44.3	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6.7)	—	5分後190℃	" 40℃
8	80	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20)	—	" 280℃	10分後300℃
9	40	" (10)	木粉 (10)	" 170℃	1時間後100℃
10			珪薄土 (10)	" 180℃	" 105℃
11			活性炭 (10)	" 40℃	30分後150℃ 1時間後105℃
12			シリカ アルミナ (10)	" 140℃	1時間後70℃
13			アルミナ (10)	" 60℃	" 90℃

-14-

-13-

手 続 補 正 書

昭和54年 5月 28日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 54 - 39324 号

2. 発明の名称

発熱組成体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝 人 株 式 会 社
代 表 者 大 屋 晋 三

4. 代 理 人 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯 野 ビ ル)
帝 人 株 式 会 社 内
(7726) 弁 理 士 前 田 純
連絡先 (506) 4481 高 山



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

特開昭55-133477(5)

(1) 明細書第7頁1行の「使用するのが好ましく、その粒度が」とあるを「使用するのが好ましく、特に(4)酸化カルシウムは100メッシュよりも大きいもの、好ましくは80～230～3メッシュの大きさのものが好適であり、また(4)成分の粒度は、」と訂正する。

